

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011087510

WPI Acc No: 1997-065434/199706

XRAM Acc No: C97-021562

XRPX Acc No: N97-053810

Fluorine-contg. resin compsn. useful as coating material and adhesive -  
comprises F or silicon-free poly-functional epoxy resin, perfluoro  
gp.-terminating epoxy cpd., and cpds. with at least two of epoxy, alcohol  
and carboxylate gps. together with F or silicon

Patent Assignee: CANON KK (CANO ); IMAMURA I (IMAM-I)

Inventor: IMAMURA I

Number of Countries: 019 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9641835	A1	19961227	WO 96JP1606	A	19960613	199706 B
EP 779337	A1	19970618	EP 96917664	A	19960613	199729
			WO 96JP1606	A	19960613	
JP 10053639	A	19980224	JP 96152366	A	19960613	199818
US 20010008907	A1	20010719	WO 96JP1606	A	19960613	200143
			US 97776747	A	19970404	
US 6291545	B2	20010918	WO 96JP1606	A	19960613	200157
			US 97776747	A	19970404	
EP 779337	B1	20011024	EP 96917664	A	19960613	200169
			WO 96JP1606	A	19960613	
DE 69616241	E	20011129	DE 616241	A	19960613	200202
			EP 96917664	A	19960613	
			WO 96JP1606	A	19960613	

Priority Applications (No Type Date): JP 96140192 A 19960603; JP 95146269 A 19950613

Cited Patents: DE 2939550; DE 2941473; EP 271873; EP 293889; EP 468712; JP 4211959; JP 5545774; JP 5554324; JP 63199724; JP 63317518; US 4267302; US 4284746; US 4851485; US 4959426; US 5365255

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9641835 A1 J 57 C08L-063/00

Designated States (National): US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP 779337 A1 E 30 C08L-063/00 Based on patent WO 9641835

Designated States (Regional): DE FR GB IT

JP 10053639 A 21 C08G-059/30

US 20010008907 A1 C08G-002/00

US 6291545 B2 C08F-002/46 Based on patent WO 9641835

EP 779337 B1 E C08L-063/00 Based on patent WO 9641835

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 69616241 E C08L-063/00 Based on patent EP 779337

Based on patent WO 9641835

Abstract (Basic): WO 9641835 A

A fluorine-contg. resin compsn. comprises at least (a) 5-80 pts. wt. of a polyfunctional epoxy resin with at least 2 epoxy gps. per mol. and free of F and Si, 5-40 pts. wt. of an epoxy cpd. having a perfluoro gp. at its terminal, and 5-80 pts. wt. of a cpd. contg. at least 2 gps. selected from epoxy, alcohol, carboxylate and amino together with F or Si.

Also claimed is a surface treatment method of producing a water-repellent film on a desired surface of a material that includes the steps of (1) applying the above fluorine-contg. epoxy resin compsn.; and (2) curing to yield the required coating.

USE - The resin compsn. may be used for treating parts and devices to impart water repellence as well as to provide smooth and hard surface, for coating esp. with colouring material dispersed to give colourful film, and as adhesive to adhere parts.

ADVANTAGE - The compsn. is highly soluble in common organic solvent thus highly manageable even with use of inkjet head, and can produce coating with excellent physical and mechanical properties such as

weatherability, water-resistance, water repellence, hardness and adhesion.

Dwg.0/14

Title Terms: FLUORINE; CONTAIN; RESIN; COMPOSITION; USEFUL; COATING; MATERIAL; ADHESIVE; COMPRISE; SILICON; FREE; POLY; FUNCTION; EPOXY; RESIN; PER; FLUORO; GROUP; TERMINATE; EPOXY; COMPOUND; COMPOUND; TWO; EPOXY; ALCOHOL; CARBOXYLATE; GROUP; SILICON

Derwent Class: A21; A81; A82; G02; G03; P75; P84

International Patent Class (Main): C08F-002/46; C08G-002/00; C08G-059/30; C08L-063/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41J-002/05; B41J-002/16; C08G-059/20; C08G-059/40; C08K-005/05; C08K-005/09; C08K-005/15; C08K-005/17; C08K-005/54; C09D-163/00; C09J-163/00; G03F-007/038

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-A01E4; A12-B01L; G02-A02G

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; D69 F- 7A Si 4A; P0464-R D01 D22 D42 F47; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; K9847-R K9790; S9999 S1627 S1605; K9847-R K9790; S9999 S1376

\*002\* 018; P0486 P0464 D01 D22 D42 F47; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; S9999 S1627 S1605; K9847-R K9790; S9999 S1376

\*003\* 018; G1570-R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A; R13033 G1150 G1149 G1092 D01 D10 D11 D18 D19 D32 D50 D69 D76 D93 F32 F35 F- 7A; H0022 H0011; S9999 S1627 S1605; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; P1898-R P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76 F34 F47; K9847-R K9790; S9999 S1376

\*004\* 018; ND01; ND07; N9999 N7147 N7034 N7023; Q9999 Q7114-R; Q9999 Q6644-R; K9745-R; K9483-R; K9585 K9483; K9676-R; K9687 K9676; K9712 K9676; B9999 B3509 B3485 B3372; B9999 B3792 B3747; B9999 B5389 B5276; B9999 B5630 B3510 B3372; B9999 B3747-R; B9999 B4728 B4568; B9999 B4706-R B4568; B9999 B5301 B5298 B5276; Q9999 Q8786 Q8775; N9999 N7067 N7034 N7023; B9999 B3678 B3554

\*005\* 018; D60 D69 F09 F07 F10 F28 F26 F29 F37 F35 F38 Si 4A F- 7A D22-R D42 F47; A999 A157-R; A999 A179 A157; A999 A771; A999 A453 A420; A999 A760

\*006\* 018; D01 D65 F07-R D69 F81 F- 7A F39; A999 A157-R; A999 A179 A157; A999 A771; A999 A453 A420; A999 A760

\*007\* 018; D11 D10 D23 D22 D01 D31 D73 D42 D50 D69 D91 F34 F47 F- 7A; A999 A157-R; A999 A179 A157; A999 A771; A999 A453 A420; A999 A760; A999 A408

\*008\* 018; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D69 D92 F28 F26 F- 7A; A999 A157-R; A999 A179 A157; A999 A771; A999 A453 A420; A999 A760

\*009\* 018; Si 4A; A999 A033

\*010\* 018; A999 A077-R

\*011\* 018; D01 D11 D10 D50 D86 F23; A999 A475

<02>

\*001\* 018; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; R21842 G0679 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D85 F23; H0022 H0011; S9999 S1627 S1605; L9999 L2391; M9999 M2391; K9847-R K9790; P0088

\*002\* 018; ND01; N9999 N7147 N7034 N7023; N9999 N7078 N7034 N7023; N9999 N7067 N7034 N7023; Q9999 Q8673-R Q8606; K9723; K9585 K9483; K9676-R; K9687 K9676; K9712 K9676; B9999 B5094 B4977 B4740

\*003\* 018; R00913 D01 D02 D14 D13 D31 D50 D76 D86; A999 A475

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53639

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 8 G	59/30	NHR		C 0 8 G 59/30	NHR	
B 4 1 J	2/01			C 0 8 K 5/05	NK Z	
	2/05			5/09		
	2/16			5/15	N L A	
C 0 8 K	5/05	NK Z		5/17	N L B	
				審査請求 未請求 請求項の数27	OL (全 21 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-152366  
(22) 出願日 平成8年(1996) 6月13日  
(31) 優先権主張番号 特願平7-146269  
(32) 優先日 平7(1996) 6月13日  
(33) 優先権主張国 日本(J P)  
(31) 優先権主張番号 特願平8-140192  
(32) 優先日 平8(1996) 6月3日  
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72) 発明者 今村 功  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 溶剤易溶性のフッ素含有エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 樹脂層を形成する面での接着性がよく、熱硬化の場合に比較的低温でも硬化でき、撥水性に優れた樹脂層を与える樹脂組成物、それを用いた表面処理方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも 成分(a)としての1分子中に2つ以上のエポキシ基を有し、F、Siを含まない多官能エポキシ樹脂を5~80重量部、成分(b)としての末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物を5~40重量部、及び成分(c)としてのエポキシ基、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有する共にF又はSiを含有する化合物を5~80重量部を含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも成分(a)としての1分子中に2つ以上のエポキシ基を有し、F、Siを含まない多官能エポキシ樹脂を5〜80重量部、

成分(b)としての末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物を5〜40重量部、及び成分(c)としてのエポキシ基、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有する共にF又はSiを含有する化合物を5〜80重量部を含有することを特徴とするフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に重合触媒を含有する請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記重合触媒が熱重合触媒である請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記重合触媒が光重合触媒である請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に硬化剤を含有する請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記硬化剤がシロキサン基またはパーフルオロ基を有するアミン系化合物もしくは該アミン系化合物の酸無水物である請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更にシランカップリング剤を含有する請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に色材を含有する請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で固体である請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項10】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で液体である請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項11】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記成分(c)が、エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物とからなる請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項12】 前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物における前記成分(c)である前記エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、前記アルコール基、カルボン酸基、アミン基のい

れか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物との重量割合が1としての5〜5としての1の範囲である請求項1に記載のフッ素含有エポキシ樹脂組成物。

【請求項13】 物質の所定表面に撚液性膜を形成することにより表面処理を行う方法であって、該方法は以下の工程を包含するとしての(I) 下記のフッ素含有エポキシ樹脂組成物を物質の前記表面に塗布する工程、フッ素含有エポキシ樹脂組成物としての少なくとも成分(a)としての1分子中に2つ以上のエポキシ基を有し、F、成分(b)としての末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物を5〜40重量部、及び成分(c)としてのエポキシ基、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有する共にF又はSiを含有する化合物を5〜80重量部を含有することを特徴とする、(II) 前記表面に塗布した前記フッ素含有樹脂組成物を硬化させることにより撚液性膜を形成する工程とからなることを特徴とする表面処理方法。

【請求項14】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に重合触媒を含有する請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項15】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記重合触媒が熱重合触媒である請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項16】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記重合触媒が光重合触媒である請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項17】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に硬化剤を含有する請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項18】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記硬化剤がシロキサン基またはパーフルオロ基を有するアミン系化合物もしくは該アミン系化合物の酸無水物である請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項19】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更にシランカップリング剤を含有する請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項20】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に色材を含有する請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項21】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で固体である請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項22】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で液体である請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項23】 前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記成分(c)が、エポキシ基

を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物とからなるものである請求項13に記載の表面処理方法。

【請求項24】 請求項23に記載の前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物における前記成分(c)である前記エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、前記アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物との重量割合が1としての5~5としての1の範囲である請求項23に記載の表面処理方法。

【請求項25】 前記方法における前記脱液性膜の形成は前記所定表面の所定領域に選択的に行う請求項17に記載の表面処理方法。

【請求項26】 前記方法における前記脱液性膜の選択的形成を前記樹脂組成物をフォトリソグラフィ法によってパターンニングすることにより行う請求項25に記載の表面処理方法。

【請求項27】 前記方法における前記物質の所定表面がインクジェットヘッドの吐出口面である請求項13に記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的な有機溶剤に易溶であって、優れた表面性を有し、かつ脱液性及び密着性に優れた良質の塗膜の形成を可能にするフッ素含有エポキシ樹脂組成物に関する。本発明はまた、前記樹脂組成物を使用して物体の被処理表面を処理して表面性(硬さと滑らかさ)及び密着性に優れ、かつ優れた脱液性能を有する表面を前記物体に形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】脱液剤として一般に使用されているものは熱的にも化学的にも安定であり、耐候性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、脱液性に優れていることが知られている。また、これらの脱液剤はこうした利点を有する反面、硬度及び他の部材との密着性については必ずしも充分でないことが知られている。

【0003】このような脱液剤はさまざまな分野に用いられている。例えば、インクジェット分野においては、インクジェットヘッドに設けられるインクを吐出するための吐出口部にインクが溜ることによるインクの吐出方向のヨレや吐出口の目詰まりを防止すべく、脱液剤は吐出口が設けられている面(以下、「吐出口面」とも称す)に用いられている。

【0004】図14は吐出口面に脱液剤を用いて脱液処理が施されたインクジェットヘッドの一例を示す模式図である。図14において、101はガラスや、アルミ、シリコンといった材料で構成されるインクジェットヘッ

ド用基体を示す。該基体101には液流路104となるべき溝が設けられた天板102が接合されている。該天板102の溝及び前記基体101によって液流路104が形成されている。この液流路104中にはインクを吐出するためのエネルギー発生素子3が設けられている。そして前記液流路104に連通してインクを吐出するための吐出口108が吐出口プレート107に設けられている。この吐出口プレート107が、前記基体101と天板102の接合体に接合されてインクジェットヘッドをなしている。そして、この吐出口プレート107の吐出口108を有する表面(以下、「吐出口面」と称す)にはフッ素系樹脂からなる脱液層107aが設けられている。該脱液層107aは吐出口周辺部とその他の部分とで脱液性が異なるように脱液層のパターンが図14に示すように形成されている。このように吐出口面の吐出口周辺部に脱液性の領域を有し、かつ、この脱液性領域の周りに親水性領域107'を有するようにする場合に、吐出口面全面が脱液機能を有するようにする場合に比べ、付着したインクが有効に除去されることが知られている。

【0005】即ち、インクジェットヘッドの吐出口面に脱液層が設けられている場合であっても、インクがミスト状に吐出口面に付着した場合にはインクが吐出口面に残ってしまうことがある。吐出口面に残ってしまったインクは通常クリーニングブレードによるワイピング処理によって除去されるが、この吐出口面に残ったインクが増粘するとクリーニングブレードによる除去が困難になる。そして増粘したインクが吐出口部周辺にある場合には吐出口周辺にインクたまりを生じ、インクの吐出方向のよれや吐出口の目詰まりを起こす場合がある。そこで吐出口面の吐出口周辺部に脱液性領域を有し、かつ、この脱液性領域の周りに親水性の領域を有するようにすることで、吐出口面に残ったインクが親水性領域に移動されるため、微小インクが親水性領域に集められ易くなるため、クリーニングブレードによる除去も容易になるものである。

【0006】このように、インクジェットヘッドの吐出口面に施される脱液剤については、所望の密着性、剛性(即ち、硬度)そして所望の耐摩耗性をもたらすものであることが要求される。ところが上述した脱液剤としてあることが要求される。ところが上述した脱液剤として使用されるフッ素系樹脂は上述した硬度及び他の部材との密着性等の要求を十分に満足するものではない。と、特開平4-211959号公報には、主鎖に含フッ素ヘテロ環状構造を有するポリマーからなる脱液剤を使用し脱液処理が施された吐出口面を有するインクジェットヘッドが記載されている。当該ポリマーで脱液処理が施された吐出口面は脱液性能に優れると共に比較的耐摩耗性にも優れるものである。因に、前記主鎖に含フッ素ヘテロ環状構造を有するポリマーはインクジェットヘッドの吐出口面の脱液剤として現在実際に使用されている。

【0007】こうしたことから、上述した主鎖に含フッ素ヘテロ環状構造を有するポリマーはインクジェットヘッドの吐出口面を撥液処理する撥液剤として有効なものである。

【0008】ところが当該ポリマーは、下述することから理解されるように、いかなる場合にも要求を十分に満足するものではない。

【0009】即ち、近年、インクジェットヘッドとしてメンテナンスの必要性をなくする観点から、カートリッジタイプのものが多く市販されている。このようなカートリッジタイプのインクジェットヘッド（以下、「インクジェットヘッドカートリッジ」と称す）においては、インクジェット装置に装着するまでは、その吐出口面がシールテープやキャップなどの吐出口面保護部材によって保護される構成を採る。そして、この吐出口面保護部材は前記インクジェット装置に対してインクジェットヘッドカートリッジが装着される際に取り外される。従って、使用するプリント用インクの色や物性に応じてインクジェットヘッドカートリッジを交換するタイプのインクジェットヘッドカートリッジにおいては、吐出口面がむき出しのままインクジェットヘッドカートリッジの交換作業が行われる。こうしたことから、インクジェットヘッドカートリッジの吐出口面はこの交換作業時にユーザーの指やインクジェット装置、ヘッドカートリッジ用保管容器といったものに触れてしまう場合がしばしばある。このインクジェットヘッドカートリッジにおいて、その吐出口面に上述した主鎖に含フッ素ヘテロ環状構造を有するポリマーからなる撥液剤で形成された撥液層を設けた場合、当該撥液層は従来の使用環境下では比較的耐摩耗性に優れているということができるが、当該撥液層を構成する前記ポリマーは硬度が低いものであり、通常のワイピング処理では撥液層は摺擦され傷つく虞がある。その場合、撥液層に傷がつかなくても、吐出口面にゴミ等が付着することがしばしばあり、ワイピング処理時にクリーニングブレードによってそうした付着ゴミが撥液層に押しつけられ撥液層を傷つけてしまう虞がある。

【0010】また、別に近年、プリント画像の品位の更なる向上を目指して、比較的小さな液滴をもって高精細なプリントを行うインクジェット装置が提案されている。このようなインクジェット装置においては、液滴が小さいため着弾精度を上げる必要から吐出口面と紙等の被記録媒体との距離は非常に狭くされる。このように吐出口面と紙等の被記録媒体との距離が狭い場合には、被記録媒体の搬送に少しでも不良が生じると、それが原因で吐出口面が被記録媒体と摺擦して傷を有してしまう虞がある。こうした観点から、前記インクジェット装置の吐出口面は前記被記録媒体との摺擦があっても傷がつかない高い硬度を有する撥液剤で形成された撥液層を有す

ることが必要とされる。

【0011】しかしながら、撥液剤として上述した一般に使用されるフッ素系樹脂は比較的硬度の低いものがほとんどである。

【0012】ところで、撥液層に上述のような傷がついたとしても撥液層の層厚がある程度厚くなっていれば、まだ傷ついた部分の下に撥液層が残っているためインク吐出方向のよれを引き起こすことは少ない。しかしながら、上述した主鎖に含フッ素ヘテロ環状構造を有するポリマーからなる撥液剤は比較的密着性が低いため、撥液層の層厚をあまり厚くすると撥液層がはがれてしまうという問題がある。従って、インクジェットヘッドの吐出口面に形成される撥液層を構成する撥液剤については、優れた成膜性を有すると共に膜厚を所望通りに制御することを可能にする性質を有することが要求される。

【0013】このように従来の撥液剤は、硬度と撥液性能とを高い水準で両立させることはできなく、また上述した要求を十分に満たすことはできない。

【0014】ヨーロッパ特許公開第631869号公報には、吐出口面に吐出口周辺部が局所的に撥液機能を有するようにする方法が記載されている。この方法は、溶媒乾燥型の撥液剤を用いて吐出口面全面に撥液性膜を形成した後、エキシマレーザー光を照射して吐出口面上の前記撥液性膜を部分的に削ることにより該吐出口面の吐出口周辺部が局所的に撥液性能を有するようにした撥液領域と親水領域とを形成する方法である。しかしながら、ここで撥液剤として使用される主鎖に含フッ素ヘテロ環状構造を有するポリマーはエキシマレーザーのエネルギー吸収率が低いため、微細なパターンニングをしにくいという問題がある。

【0015】また、特開平5-124199号公報には、撥液剤として撥液性を有する感光性樹脂を用い、フォトリソグラフィによってこの感光性樹脂をパターンニングすることによりインクジェットヘッドの吐出口面の吐出口周辺部を局所的に撥液機能を有するようにする方法が記載されている。この方法は、微細な局所的撥液パターンを形成することができ、また、吐出口を形成した後吐出口面に撥液剤による処理を施しても撥液剤が吐出口内に残ることがないといった利点を有する。

【0016】しかしながら、該特開平5-124199号公報に記載された撥液剤（即ち、感光性樹脂）も含めて現在知られている撥液性を有する感光性樹脂には、初期の撥液性能は良好であっても長期にわたって十分な撥液性能を発揮するものはない。これは、撥液剤としての感光性樹脂の硬度が低いために当該感光性樹脂で構成された領域が、吐出口面清掃用のクリーニングブレードによるワイピングを繰り返すにつれて徐々に摩耗していくことが主たる原因として考えられる。

【0017】上述したように、従来の撥液剤はいずれも撥液機能を有し、硬度（即ち、耐摩耗性）及び密着性に

優れた局所領域の形成には適さないものである。こうしたことから、特にインクジェットヘッドの吐出口面に吐出口周辺部について、局所的に脱液機能を有し、硬度（即ち、耐摩耗性）及び密着性に優れた領域を形成することを可能とする脱液剤の早期の提供が望まれている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、一般的な溶剤に易溶で構成成分が均一に混じり合っ可視光レベルではそれら構成成分の存在が判別できない相溶状態を呈し、硬度、脱液性、密着性及び成膜性に優れた各種用途に有用なエポキシ樹脂をベースとした樹脂組成物を提供することにある。

【0019】本発明の別の目的は、脱液性、及び密着性に優れ、かつ優れた表面性（硬度と滑らかさ）を有する良質の脱液性膜の形成を可能にするエポキシ樹脂をベースとした樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、各種部材の被処理表面を、脱液性及び密着性に優れると共に表面性（硬度と滑らかさ）に優れた表面にすることを可能にするエポキシ樹脂をベースとした樹脂組成物を提供することにある。

【0020】本発明の他の目的は、各種部材の被処理表面に脱液性及び密着性に優れていて、優れた表面性（硬度と滑らかさ）を有する良質の脱液性膜を形成することを可能にするエポキシ樹脂をベースとした樹脂組成物を提供することにある。

【0021】本発明の他の目的はインクジェットヘッドの吐出口面に表面性（硬度と滑らかさ）に優れ、かつ、脱液性及び密着性に優れた脱液性膜を形成することを可能にするエポキシ樹脂をベースとした樹脂組成物を提供することにある。

【0022】本発明の別の目的は、インクジェットヘッドの吐出口面に表面性（硬度と滑らかさ）に優れ、かつ、脱液性及び密着性に優れた脱液領域を所望の形態に形成することを可能にするエポキシ樹脂をベースとした樹脂組成物およびそれを用いた表面処理方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】前記の目的は以下の手段によって達成される。

【0024】すなわち、本発明は、少なくとも成分（a）としての1分子中に2つ以上のエポキシ基を有し、F、Siを含まない多官能エポキシ樹脂を5～80重量部、成分（b）としての末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物を5～40重量部、及び成分（c）としてのエポキシ基、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有する共にF又はSiを含有する化合物を5～80重量部を含有することを特徴とするフッ素含有エポキシ樹脂組成物を提案するものであり、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に重合触媒を含有すること、前記フッ素含有

エポキシ樹脂組成物において前記重合触媒が熱重合触媒であること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記重合触媒が光重合触媒であること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に硬化剤を含有すること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記硬化剤がシロキサン基またはパーフルオロ基を有するアミン系化合物もしくは該アミン系化合物の酸無水物であること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更にシランカップリング剤を含有すること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に色材を含有すること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で固体であること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で液体であること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記成分（c）が、エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物とからなること、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物における前記成分（c）である前記エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、前記アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物との重量割合が1としての5～5として含む。また、本発明は、物質の所定表面に脱液性膜を形成することにより表面処理を行う方法であって該方法は以下の工程を包含するとしての（1） 下記のフッ素含有エポキシ樹脂組成物を物質の前記表面に塗布する工程、フッ素含有エポキシ樹脂組成物としての少なくとも成分（a）としての1分子中に2つ以上のエポキシ基を有し、F、Siを含まない多官能エポキシ樹脂を5～80重量部、成分（b）としての末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物を5～40重量部、及び成分（c）としてのエポキシ基、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有する共にF又はSiを含有する化合物を5～80重量部を含有することを特徴とする（11） 前記表面に塗布した前記フッ素含有樹脂組成物を硬化させることにより脱液性膜を形成する工程とからなることを特徴とする表面処理方法を提案するものであり、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に重合触媒を含有すること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記重合触媒が熱重合触媒であること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記重合触媒が光重合触媒であること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に硬化剤を含有すること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記硬化剤がシロキサン基またはパーフルオロ基を有するアミン系化合物もしくは該アミン系化合物の酸無水物であること、前記方法における前記フッ素含有



有エポキシ樹脂組成物は、更にシランカップリング剤を含有すること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、更に色材を含有すること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で固体であること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で液体であること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物において前記成分

(c) が、エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物とからなるものであること、前記方法における前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物における前記成分(c)である前記エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、前記アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物との重量割合が1としての5〜50としての1の範囲であること、前記方法における前記膜の形成は前記所定表面の所定領域に選択的に行うこと、前記方法における前記膜の選択的形成を前記樹脂組成物をフォトリソグラフィによってパターンニングすることにより行うこと、前記方法における前記物質の所定表面がインクジェットヘッドの吐出口面であることを含む。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明者は上記目的を達成するために以下の様な検討を行った。即ち、上述した様に、従来撥液剤単体では上記目的を達成するものとして樹脂組成物を用いることを考えた。そして当該樹脂組成物としては該樹脂組成物の性能が均一となる様に樹脂組成物を構成する各種成分が相溶状態になっているものを考えた。この相溶状態とは、各種成分が均一に混じり合っており、可視光レベルでは各種成分の確認ができない状態を指す。以下で用いる「相溶状態」はここに説明した状態を意味する。本発明者は、該樹脂組成物のベースとなる樹脂としては、反応性また作業性を考慮した場合、エポキシ樹脂を用いることが望ましいと考えた。本発明者はエポキシ樹脂をベースとすると共にこのエポキシ樹脂に撥液性を付与することにより上記目的を達成することができる樹脂組成物に関して実験を介して検討を行った。実験において、エポキシ樹脂の特徴を生かすために硬化剤は用いず硬化触媒を用いて検討を行った。即ち、まず、エポキシ樹脂に撥液性を付与する撥液性付与剤として一般に市販されている撥液剤を用いて検討を行ったところ、一般に市販されている撥液剤はエポキシ樹脂に対して相溶状態にならないため撥液性を有する硬化物を得ることはできなかった。次に、エポキシ樹脂に撥液性を付与する撥液性付与剤としてF、Siを含む化合物を用いて検討を行

ったところ、エポキシ樹脂と相溶状態となる化合物はあったものの上記目的を達成する樹脂組成物は得られなかった。この原因は、エポキシ樹脂と相溶状態となるF、Siを含む化合物が、エポキシ基やエポキシ基と反応する官能基を末端に有するのでエポキシ樹脂と相溶状態となるものの、SiやFの基がベンゼン環やエポキシ基、水酸基等の官能基に挟まれるものであるため、SiやFの基の親水性が抑えられたためと考えられる。こうしたことから、樹脂組成物に所望の撥液性を付与するためには、いずれにしろ、撥液性付与剤としてSiやFの基を末端に有する化合物を用いる必要があることが判明した。しかしながら、このようなSiやFの基を末端に有する化合物は前述したようにエポキシ樹脂に対して相溶状態とならないため、上述したエポキシ樹脂と相溶するF、Siを含む化合物とエポキシ樹脂の組成物に対して相溶状態になり得るSiやFの基を末端に有する化合物を検討したところ、末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物が、エポキシ樹脂の撥液性付与剤として好ましいものであるということが判明した。本願発明者はこれらの成分を含む樹脂組成物について実験を介して検討を行った結果、以下に述べる構成の樹脂組成物が上記目的を達成できるものであることを見いだすに至った。即ち、少なくとも(a)1分子中に2つ以上のエポキシ基を有し、F、Siを含まない多官能エポキシ樹脂、

(b)末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物、及び(c)エポキシ基、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物とを有することを特徴とするフッ素含有エポキシ樹脂組成物である。

【0026】当該構成のフッ素含有エポキシ樹脂組成物はベースとなる樹脂、即ち、成分(a)がエポキシ樹脂系であるので、各種部材への密着性に優れ、比較的低温でも硬化可能であり、構造物としての物性にも優れた硬化物をもたらす。更に成分(b)として、末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物を含有することから、当該樹脂組成物は優れた撥液性を発揮する。そして、成分(c)によって成分(a)と成分(b)とが所望の配合割合で望ましい相溶状態になる。これがゆえに、撥液性、硬度および密着性に優れた樹脂硬化物をもたらす。即ち、前記成分(a)、(b)及び(c)からなる樹脂組成物(即ち、フッ素含有エポキシ樹脂組成物)は、このように望ましい相溶状態を呈し、この相溶状態は重合触媒や硬化剤を添加しても維持され、撥液性、硬度及び密着性に優れた高品質の樹脂硬化物の形成を可能にする。

【0027】まず本発明の骨子であるフッ素含有エポキシ樹脂組成物について説明する。

【0028】本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、少なくとも(a)1分子中に2つ以上のエポキシ基を有し、F、Siを含まない多官能エポキシ樹脂、



(b) 末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物、及び(c) エポキシ基、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物からなるものである。

【0029】本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物における成分(a)は本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物のベースとなるエポキシ樹脂であり、各種部材への密着性や構造物としての機械的強度について性能を発揮するものである。この成分(a)に用いられるエポキシ樹脂としては、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有すると共にF、Siを含まない多官能エポキシ樹脂が用いられる。当該エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、脂環型、脂肪族型、ナフタレン骨格型、ビフェニル型のエポキシ樹脂等を挙げることができる。また、市販品としては、例えばエピコート828(商標名:油化シェルエポキシ(株)製)、アラルダイトCY179(商標名:日本チバガイギー(株)製)、EHPE-3158(商標名:ダイセル化学工業(株)製)等が挙げることができる。また、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物における成分(a)の配合割合は、10~80重量部の範囲にすることが好ましい。ここで、成分(a)の配合割合が10重量部より少ない場合には前述した各種部材への密着性や構造物としての機械的強度について十分な性能を発揮することができない。また、成分(a)の配合割合が80重量部より多い場合には本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物に十分な撓液性能を付与することができなくなる。

【0030】本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物における成分(b)は本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物の撓液性について性能を発揮するものであり、成分(a)と後述の成分(c)の組成物に対して相溶状態となるものである。この成分(b)は、上述したように末端にパーフルオロ基を有するエポキシ化合物である。当該エポキシ化合物としては例えば、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-エポキシプロパン、N-プロピル-N-(2, 3-エポキシプロピル)パーフルオロオクタンスルホンアミド等を挙げることができる。また、市販品としては、例えば、MF-120、MF-130(いずれも商品名:(株)トーケムプロダクト製)等を挙げることができる。本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物における当該成分(b)の配合割合は10~40重量部にすることが望ましい。ここで、成分(b)の配合割合が10重量部より少ない場合には、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物に十分な撓液性能を付与することができなくなる。また、成分(b)の配合割合が40重量部より多い場合には、樹脂組成物中の単官能物質が多くなるため十分な硬度を得ることができ

なくなる。

【0031】成分(c)としては、上述したように本発明のフッ素含有樹脂組成物中において、成分(a)と成分(b)とを良好な相溶状態にする成分である。当該成分(c)は、エポキシ基、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有する共にF又はSiを含有する化合物である。成分(c)としての当該化合物としては、例えば、2, 2-ビス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、フロロヘキサジオール等を挙げることができる。また、市販品としては、例えば、CHEMINOX AFEp(商品名:日本メクトロン(株)製)、1, 4-HFAB(商品名:セントラルガラス(株)製)、LS7970(商品名:信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。また、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物における成分(c)の配合割合は10~80重量部の範囲にすることが望ましい。ここで、成分(c)の配合割合が10重量部より少ない場合には成分(b)を十分な相溶状態とすることができなくなるため樹脂組成物を十分に硬化させることができない。また、成分(c)の配合割合が80重量部より多い場合には、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物に十分な撓液性能を付与することができなくなるだけでなく、十分な硬度を得ることもできなくなる。

【0032】尚、このような成分(c)に挙げた樹脂のうち、エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、アルコール基、カルボン酸基、含有する化合物とを組み合わせる用いることが耐インク性を向上させる観点で更に好ましい。そして、成分(c)として、エポキシ基を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物と、アルコール基、カルボン酸基、アミン基のいずれか又は複数を1分子中に2つ以上有すると共にF又はSiを含有する化合物とを組み合わせる用いる場合のこれらの混合割合は、重量基準で1:5~5:1の範囲にすることが望ましい。

【0033】以上述べた特定の成分(a)、成分(b)及び成分(c)をそれぞれ上述した特定の配合割合で配合してなる本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、三者の成分(a)乃至(c)が均一に混じり合っ望ましい相溶状態になっているものである。そして、該フッ素含有エポキシ樹脂組成物は、一般的な溶剤に易溶である。更に、前記相溶状態は、重合触媒や硬化剤(以下、これらを成分(d)と称す)を添加しても維持される。

【0034】これが故に、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、各種物質の表面処理に適用することができ、そこにあつて、それら物質の表面に硬度及び密着性に優れた高品質の撓液性膜を所望状態に形成することが

できる。

【0035】本発明の成分(a)、(b)及び(c)からなるフッ素含有エポキシ樹脂組成物に添加する上記成分(d)としての重合触媒又は硬化剤は、表面処理を行う物質の種類、あるいは場所に応じて適宜選択使用される。しかし、いずれの場合にあっても添加する成分(d)（即ち、重合触媒又は硬化剤）は、前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物に均一に混じり合って該樹脂組成物の上述した相溶状態が維持されるものであることが望ましい。成分(d)の配合割合は0.1〜5重量部の範囲にすることが望ましい。

【0036】成分(d)として重合触媒を使用する場合には、前記成分(a)、(b)及び(c)からなるフッ素含有エポキシ樹脂組成物を硬化させる機能を有する重合触媒を使用する。該重合触媒は熱硬化型でも光硬化型であっても良い。こうした重合触媒としては、例えば、三弗化ホウ素アミン錯体、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム塩、 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 等を挙げることができる。また、げることができる。

【0037】成分(d)として硬化剤を使用する場合、該硬化剤が熱硬化触媒として機能し、硬化させるいわゆる熱硬化触媒タイプのものを使用する。そうした熱硬化触媒タイプの硬化剤としては、アミン系硬化剤及び酸無水物型の硬化剤を挙げることができる。これらの中、シロキサン基または、パーフルオロ基含有のアミン化合物及びそれらアミン化合物の酸無水物が特に好ましいものである。具体例として、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンであるTSL9346（商品名：東芝シリコン（株）製）、1、3-ビス(3-アミノプロピル)：信越化学工業（株）製）、2、2-ビス(4-アミノフェニル)-ヘキサフルオロプロパンであるBIS-A-AF（商品名：セントラル硝子（株）製）等を挙げることができる。

【0038】なお、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、上述した成分(a)乃至(d)に加えて、必要に応じて、シランカップリング剤やレベリング剤等を含むことができる。そうしたシランカップリング剤、またはレベリング剤としては公知のものを使用することができる。

【0039】また、この他、必要に応じて、石英タルク等のフィラーや顔料等を添加することもできる。

【0040】本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、常温で流動性を有するものと流動性を有さないものを包含する。該フッ素含有エポキシ樹脂組成物が常温で流動性を有するものである場合、そのまま成膜に付することができる。しかしながら、いずれの場合にあっても、該フッ素含有エポキシ樹脂組成物の構成成分を望ましい相溶状態にする観点からは、それら構成成分を溶媒に溶解し、該溶媒を蒸発させる手法で成膜することが望ましい。例えば、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成

物をコーティング手法により成膜する場合には、当該樹脂組成物の構成成分を溶媒に溶解し、得られる溶液をスピンコーティング手法等の溶剤コート法により被処理物質の表面に塗布し、前記溶媒を蒸発せしめることにより、前記溶媒としては、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、一般にエポキシ樹脂の溶媒として使用されるほとんどの溶媒に溶解することから、公知の溶媒を任意に使用することができる。そうした溶媒の具体例としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、ソルベッソ（商品名：大日本インキ化学工業（株）製）等を挙げることができる。尚、これらの溶媒は例示的なものであつて限定的なものではない。

【0041】上述した成分からなる本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、比較的低温でも硬化して、密着性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性及び撓液性に優れた良質の硬化物をもたらす。

【0042】本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は各種部材また各種デバイスの所定の表面を撓液機能を有するように表面処理するについて好適に使用できる。また、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、部材を接着するについても使用できる。また、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物に色材を分散させることにより塗料としても使用できる。

【0043】本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物は、インクジェットヘッドの吐出口面に形成する撓液層の形成材料として特に好適である。

【0044】以下、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物を用いて撓液処理された吐出口面を有するインクジェットヘッドの態様例を説明する。

【0045】以下、図面を参照しつつ本発明のインクジェットヘッドの製造例を説明する。図1〜図12は、インクジェットヘッドの基本的製造工程を示す図である。尚、図面では、2つの吐出口を有するインクジェットヘッドが示されているが、これは簡略のためのものである。従つて、これ以上の吐出口を有する高密度マルチアレイタイプのインクジェットヘッドの場合や吐出口が1つだけのインクジェットヘッドの場合も包含することは言うまでもない。

【0046】図1は、本実施態様例において使用するインクジェットヘッド用基板1の模式的斜視図である。

【0047】まず、図1に示されるような、シリコン、ガラス、セラミック、プラスチックあるいは金属などからなるインクジェットヘッド用基板1を用意する。このインクジェットヘッド用基板1は、インク流路構成部材の一部として機能し、また後述の被覆樹脂層の支持体として機能し得るものであればよく、その形状、材質等については特に制限はない。

【0048】該インクジェットヘッド用基板1には、電気熱変換素子あるいは圧電素子などの吐出エネルギー発

生素子2が所望の個数配置される(図1には簡略化のために2個配置されている)。この吐出エネルギー発生要素2によりプリント液小滴を吐出するための吐出エネルギーがインクに与えられてインク吐出がなされ、プリントが行われる。例えば、上記吐出エネルギー発生要素2として電気熱交換素子を用いる場合、該電気熱交換素子により、該素子近傍のインクを加熱することにより、吐出エネルギーが発生し、インク吐出がなされる。

【0049】なお、これら吐出エネルギー発生要素2には、これら素子を動作させるための制御信号入力用電極(図示せず)が接続されている。また、一般に、これら吐出エネルギー発生素子の耐久性の向上を目的として、吐出エネルギー発生要素2上に保護層などの各種機能層が設けられるが、本発明においてもこのような機能層を設けることができる。

【0050】更に、上述のインクジェットヘッド用基板1にはインク流路中にインクを供給するためのインク供給口3が、該インクジェットヘッド用基板1上のエネルギー発生要素2の存在しない箇所に貫通口を形成することによって設けられている。

【0051】次いで、図2に示すように、上記インクジェットヘッド用基板1上に感光性樹脂層4を該基板1上の前記吐出エネルギー発生素子を覆うように形成する。この感光性樹脂層の材料としては、パターンニング特性や易溶性の観点から、ポジ型の感光性樹脂を用いることが望ましい。この感光性樹脂層4の形成は、当該感光性樹脂を溶剤に溶解してPETフィルム等のフィルム上に一旦コーティングし、ドライフィルム化した後に、ラミネーターにてインクジェットヘッド用基板1上に転写する方法により行うことができる。

【0052】この他、インクジェットヘッド用基板1上に被覆樹脂層6まで設けた状態でインク供給口3を異方性エッチングにて形成することにより、インクジェットヘッド基板1上にスピンコート法、ロールコート法等のソルベントコート法で被膜を形成する方法により行うこともできる。

【0053】次いで、図3に示すように感光性樹脂層4に対して、パターンニングマスク5を用いることによりインク流路となる部分を除いて紫外線や電離放射線等の活性エネルギー線を照射して可溶化し、可溶化した部分を溶剤により溶出して、図4示すようなインク流路パターン4aを形成する。該インク流路パターン4aは、インク供給口3とエネルギー発生要素2とを備えるインク流路を確保するものであり、インク流路となるところに感光性樹脂層のパターンが残存する(図4参照)。

【0054】次いで、図5に示すようにインク流路パターン4a上に当該パターン4aを被覆するように被覆樹脂層6を形成する。該被覆樹脂層6はインクジェットヘッドの構造材料となるため、高い機械的強度、耐熱性、インクジェットヘッド用基板1に対する密着性、インク

に対する耐性などの特性が要求される。このような特性を満足させる被覆樹脂層6の構成材料としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ジグリコールジアルキルカーボネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリールフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、フノール樹脂、尿素樹脂などの硬化性樹脂を挙げることができる。勿論、これら硬化性樹脂には、一般的に使用される硬化剤を併用し、必要に応じて光および熱エネルギーを付与して硬化反応を起こさせる。

【0055】該被覆樹脂層6の形成は、上述した硬化性樹脂を所望の溶剤に溶解してソルベントコートで形成する方法か、または、上述した硬化性樹脂を加熱溶融してトランスファー成型にて形成する方法により行うことができる。

【0056】次いで、被覆樹脂層6上にインク吐出口を形成する。インク吐出口の形成はフォトリソグラフィ法により行うことができる。以下、フォトリソグラフィ法によるインク吐出口の形成は、例えば、以下に述べるような手法で行うことができる。

【0057】即ち、インク吐出口をフォトリソグラフィ法により形成する場合には、前述した被覆樹脂層をネガ型の感光特性を有する被覆樹脂層材料を用いて形成する。そして、図6に示すように、ネガ型の感光特性を有する被覆樹脂層6上に吐出口部分が遮蔽された吐出口形成用のパターンニングマスク7を介して露光する。これにより被覆樹脂層6の露光部分は硬化され、インク吐出口形成部分が消耗状態にパターンニングできるようになる。そして、図7に示すように被覆樹脂層6の未露光部分を溶剤により溶出することにより被覆樹脂層6にインク吐出口9を形成する。

【0058】尚、本実施態様例においては吐出口の形成は感光性樹脂層4のインク流路形成部分の可溶化工程の前に行うものである。これは、被覆樹脂層6としてネガ型の感光性樹脂を用いるため、先にインク流路部分に電離放射線を照射すると被覆樹脂層6のインク吐出口形成部分が硬化してしまい、インク吐出口の形成ができなくなってしまうためである。

【0059】また、ここではフォトリソグラフィ法によるインク吐出口9の形成方法として挙げたが、この他に被覆樹脂層上にインク吐出口パターンを有するパターンニングマスクを設けエキシマレーザーを照射する方法や、酸素プラズマによってドライエッチングする方法によってもインク吐出口を形成することができる。尚、酸素プラズマやエキシマレーザーで吐出口を形成した場合には被覆樹脂層の硬化処理を行う。

【0060】次いで、図8に示すように、吐出口面に挽液層を形成するために吐出口が設けられた被覆樹脂層6上(吐出口面)に本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物からなる挽液剤をスピンコート法等のソルベントコート法によって塗布して挽液層10を形成する。

【0061】次いで、吐出口周辺部に局所的に挽液処理を施すために挽液層10のパターニングを行う。挽液層10のパターニングは前記フッ素含有エポキシ樹脂組成物の成分(d)として光重合触媒を用いてフォトリソグラフィ法によって行うことができる。当該フォトリソグラフィ法による挽液層のパターニングは、例えば、まず、図9に示すように、ネガ型の感光特性を有する挽液層上に吐出口周辺部のみ活性エネルギー線が透過するようなパターンを有するパターニングマスク11を介して露光する。これにより挽液層10の露光部分は硬化され、吐出口周辺部以外の部分が所望の状態にパターニングできるようにする。そして、図10に示すように挽液層10の未露光部分を溶剤により溶出することによりそれぞれの吐出口周辺部が局所的に挽液パターン10aを有するようになる。

【0062】次いで、図11に示すように挽液パターン10a、被覆樹脂層6を介してインク流路パターン4aに電離放射線を照射してインク流路パターン4aを可溶化させる。

【0063】最後に、可溶化されたインク流路パターン4aを溶剤により溶出してインク流路8を形成する。このようにしてインクジェットヘッドが得られる(図12参照)。

【0064】なお、上述の説明ではサイドシューター型のインクジェットヘッドの製造例を説明したが、本発明は吐出エネルギー発生素子が設けられている面に沿った方向にインクを吐出する、いわゆるエッジシューター型のインクジェットヘッドの製造にも適用できることは言うまでもない。本発明をエッジシューター型のインクジェットヘッドの製造に適用する場合には、吐出口が被覆樹脂層が設けられたインクジェットヘッド用基板の端面に設けられるため、上述の吐出口形成工程は必要としない。

【0065】本実施態様のインクジェットヘッドでは、吐出口面の少なくともそれぞれの吐出口周辺部に局所的にフッ素含有エポキシ樹脂組成物の硬化物(挽液パターン)が設けられていて、それぞれの吐出口周辺部には挽液性能が付与されているため、吐出口面に液滴(インク滴)が付着してインクの吐出方向にズレが生じるのが防止される。しかも、該硬化物層は密着性に優れるものである。また、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物を用いて吐出口面の吐出口周辺部に局所的に微細な挽液パターンを形成することもできる。

【0066】図13は図12に示したような構成のインクジェットヘッドを組み込んだインクジェット装置の一例を示すものである。図13において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61はインクジェットヘッド65よりプリント領域に隣接した位置に配設され、また、

本例の場合、インクジェットヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。

【0067】62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、インクジェットヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられたインク吸収体であり、ブレード61と同様、インクジェットヘッドの移動経路中に突出した状態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、インク吸収体63によってインク吐出口面からの水分、塵埃等の除去が行われる。

【0068】インクジェットヘッド65は、熱エネルギーによって記録用液体(インク)を吐出する構成を有する。66はインクジェットヘッド65を搭載してインクジェットヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66は、ガイド軸67に沿って移動し、インクジェットヘッド65によるプリント領域及びその隣接した領域への移動が可能である。

【0069】51はプリント媒体を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成のよってインクジェットヘッド65の吐出口面と対向する位置へプリント媒体が給紙され、プリントが進行するにつれて排紙ローラ53を介して排紙される。

【0070】上記構成において、インクジェットヘッド65がプリント終了時等でホームポジションに戻る際ヘッド回復部64のキャップ62はインクジェットヘッド65の移動経路から退避しているがブレード61は移動経路中に突出している。これにより、インクジェットヘッド65の吐出口面がワイピングされる。また、キャップ62がインクジェットヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う際には、キャップ62はインクジェットヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0071】インクジェットヘッド65がホームポジションからプリント開始位置へと移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時に位置と同一の位置にある。この結果、この移動においてもインクジェットヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0072】上述のインクジェットヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、インクジェットヘッドがプリントのためのプリント領域を移動する間に所定の間隔でプリント領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0073】カラープリントの場合は、1ヘッド中にシアン用、マゼンダ用、イエロー用及びブラック用の吐出口を並列したインクジェットヘッドを、あるいはシアン用インクジェットヘッド、マゼンダ用インクジェットヘッド、イエロー用インクジェットヘッド及びブラック用インクジェットヘッドを並列に用いて行うことができ

る。この場合、各色の吐出は、1つの吐出口から行っても良いし、各色について同時に複数の吐出口からの吐出を行って2以上の同一色の液滴がプリント媒体に同時に付着するようにしても良い。

#### 【0074】実験

以下に本発明者が上述した本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物を見いだす過程で行った実験の中の主だったものを記載する。以下の実験1乃至20のそれぞれにおいて被験試料を作成し、当該試料について、硬さ、撓液性、密着性、成膜性、そして硬化前の試料の状態を調べ当該試料の有用性を検証した。

【0075】なお、以下の実験1乃至20において作成される被験試料（試料1乃至20）については、それぞれ複数作成した。

#### 【0076】実験1

成分(a)としてのビスフェノールA型エポキシ樹脂エポコート828（商標名：油化シェルエポキシ（株）製）を50重量部、成分(b)としての3-（2-パーフルオロヘキシル）エトキシ-1，2-エポキシプロパンであるMF-120（商品名：（株）トーケムプロダクト社製）を20重量部、成分(c)としての1，3-ビス（グリシドキシプロピル）テトラメチルジシロキサンであるLS7970（商品名：信越化学工業（株）製）を30重量部、成分(d)としての光重合開始剤SP-170（商品名：旭電化工業（株）製）を1.5重量部をメチルイソブチルケトン中に溶解し、濃度50wt. %のメチルイソブチルケトン溶液を作成した。次いで、直径5インチの丸型Siウエハ上に前記メチルイソブチルケトン溶液を2cc滴下し600rpmで80秒の条件でスピンコートすることにより、前記メチルイソブチルケトン溶液を前記Siウエハ上に塗布した。次いで、80℃で15分間乾燥処理した後、8J/cm<sup>2</sup>の露光条件で紫外線を照射した。最後に180℃で1時間の熱キュアを行った。かくして試料1を得た。尚、当該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

#### 【0077】実験2

実験1において、成分(a)として脂環型エポキシ樹脂CY179（商品名：日本チバガイギー（株）製）を50重量部使用し、成分(b)として3-（2-パーフルオロヘキシル）エトキシ-1，2-エポキシプロパンであるMF-120（商品名：（株）トーケムプロダクト社製）を16重量部使用し、成分(c)として1，4-ビス（ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシル-2-プロピル）ベンゼンである1，4-HFAB（商品名：セントラル硝子（株）製）を21重量部使用した以外は実験例1におけると同様にして試料2を作成した。尚、当該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

#### 【0078】実験3

実験1において、成分(a)として脂環型エポキシ樹脂

CY179（商品名：日本チバガイギー（株）製）を70重量部使用し、成分(b)として3-（2-パーフルオロヘキシル）エトキシ-1，2-エポキシプロパンであるMF-120（商品名：（株）トーケムプロダクト社製）を10重量部使用し、成分(c)として2，2-ビス[p-（2，3-エポキシプロポキシ）フェニル]-1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFEp（日本メクトロン（株）製）を20重量部使用した以外は実験1におけると同様にして試料3を作成した。尚、当該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

#### 【0079】実験4

実験1において、成分(a)として脂環型エポキシ樹脂

EHPE-3158（商品名：ダイセル化学工業（株）製）を34重量部使用し、成分(b)として3-（2-パーフルオロヘキシル）エトキシ-1，2-エポキシプロパンであるMF-120（商品名：（株）トーケムプロダクト社製）を16重量部使用し、成分(c)として2，2-ビス[p-（2，3-エポキシプロポキシ）フェニル] AFEp（日本メクトロン（株）製）を25重量部と1，4-ビス（ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシル-2-プロピル）ベンゼンである1，4-HFAB（商品名：セントラル硝子（株）製）を25重量部使用した以外は実験1におけると同様にして試料4を作成した。尚、当該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を失っていた。

#### 【0080】実験5

成分(a)としての脂環型エポキシ樹脂 EHPE-3158（商品名：ダイセル化学工業（株）製）を34重量部、成分(b)としてのN-プロピル-N-（2，3-エポキシプロピル）パーフルオロオクタンスルホンアミドであるMF-130（商品名：（株）トーケムプロダクト社製）を16重量部、成分(c)としての1，4-ビス（ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシル-2-プロピル）ベンゼンである1，4-HFAB（商品名：セントラル硝子（株）製）を25重量部と1，3-ビス（グリシドキシプロピル）テトラメチルジシロキサンであるLS7970（商品名：信越化学工業（株）製）を25重量部、成分(d)としての熱硬化触媒 Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を1重量部をメチルイソブチルケトン中に溶解し、濃度50wt. %のメチルイソブチルケトン溶液を作成した。次いで、直径5インチの丸型Siウエハ上に前記メチルイソブチルケトン溶液を2cc滴下し600rpmで80秒の条件でスピンコートすることにより、前記メチルイソブチルケトン溶液を前記Siウエハ上に塗布した。次いで、80℃で15分間乾燥処理した後、180℃で1時間熱キュアを行うことにより試料5を作成した。尚、当該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ、流動性を有していた。

## 【0081】実験6

成分(d)として熱硬化触媒  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  を1重量部を使用するとともに試料への露光工程を行わない以外は実験4と同様にして試料6を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を失っていた。

## 【0082】実験7

実験4において、成分(c)として、2, 2-ビス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFEp(日本メクトロン(株)製)を20重量部とフロロヘキサジオールを30重量部使用した以外は実験4におけると同様にして試料7を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を失っていた。

## 【0083】実験8

実験1において、成分(a)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピコート828(商標名:油化シェルエポキシ(株)製)を40重量部使用し、成分(c)として2, 2-ビス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFEp(日本メクトロン(株)製)を20重量部と1, 3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメチルジシロキサンであるLS7970(商品名:信越化学工業(株)製)を20重量部使用した以外は実験1におけると同様にして試料8を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

## 【0084】実験9

成分(a)及び成分(b)は使用せずに、成分(c)としての2, 2-ビス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFEp(日本メクトロン(株)製)100重量部に成分(d)としての光開始剤SP-170(商品名:旭電化工業(株)製)1.5重量部を加えたものをメチルイソブチルケトン中に溶解し、濃度50wt. %のメチルイソブチルケトン溶液を作成した。次いで、このメチルイソブチルケトン溶液を用いて実験1におけると同様の塗布条件、硬化条件にて試料9を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

## 【0085】実験10

成分(a)及び成分(c)は使用せずに、成分(b)としての3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-エポキシプロパンであるMF-120(商品名:(株)トーケムプロダクト社製)100重量部に、成分(d)としての光重合開始剤 SP-170(商品名:旭電化工業(株)製)1.5重量部を加えたものをメチルイソブチルケトン中に溶解し、濃度50wt. %のメチルイソブチルケトン溶液を作成した。次いで、

このメチルイソブチルケトン溶液を用いて実験1におけると同様の塗布条件、硬化条件にて試料10を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

## 【0086】実験11

成分(a)は使用せずに、成分(b)としての3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-エポキシプロパンであるMF-120(商品名:(株)トーケムプロダクト社製)20重量部に成分(c)としての1, 3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメチルジシロキサンであるLS7970(商品名:信越化学工業(株)製)80重量部と、成分(d)としての光重合開始剤 SP-170(商品名:旭電化工業(株)製)1.5重量部を加えたものをメチルイソブチルケトン中に溶解し、濃度50wt. %のメチルイソブチルケトン溶液を作成した。次いで、このメチルイソブチルケトン溶液を用いて実験1におけると同様の塗布条件、硬化条件にて試料11を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

## 【0087】実験12

成分(c)は使用せずに、成分(a)としての脂環型エポキシ樹脂 EHPE-3158(商品名:ダイセル化学工業(株)製)84重量部に成分(b)としての3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-エポキシプロパンであるMF-120(商品名:(株)トーケムプロダクト社製)16重量部と、成分(d)としての光重合開始剤 SP-170(商品名:旭電化工業(株)製)1.5重量部を加えたものをメチルイソブチルケトン中に溶解し、濃度50wt. %のメチルイソブチルケトン溶液を作成した。次いで、このメチルイソブチルケトン溶液を用いて実験1におけると同様の塗布条件、硬化条件にて試料12を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

## 【0088】実験13

光ラジカル重合型攪液剤DEFENSA7710(商標名:大日本インキ化学社製)のみを用いて実験1におけると同様の塗布条件、硬化条件にて試料13を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を失っていた。

## 【0089】実験14

主鎖に含フッ素ヘテロ環状構造を有するポリマーである溶剤乾燥型攪液剤CTX-805A(商標名:旭硝子(株)製)のみを用いて実験1におけると同様の塗布条件、硬化条件にて試料14を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を失っていた。

## 【0090】実験15

実験4において光ラジカル重合成分(b)としての3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-エポ



キシアロバンであるMF-120 (商品名: (株) トーケムプロダクト社製) の量を5重量部とし、成分(c)としての2, 2-ビス[*p*-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFEp (日本メクトロン(株)製) の量を31重量部とし、また1, 4-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシル-2-プロピル)ベンゼンである1, 4-HFAB (商品名: セントラル硝子(株)製) の量を30重量部とした以外は実験4と同様の方法で試料15を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を失っていた。

#### 【0091】実験16

実験4において成分(a)としての脂環型エポキシ樹脂EHPE-3158 (商品名: ダイセル化学工業(株)製) の量を5重量部とし、成分(c)としての2, 2-ビス[*p*-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFEp (日本メクトロン(株)製) の量を54重量部とした以外は実験4における同様の方法で試料16を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

#### 【0092】実験17

実験4において成分(a)としての脂環型エポキシ樹脂EHPE-3158 (商品名: ダイセル化学工業(株)製) の量を15重量部とし、成分(c)としての2, 2-ビス[*p*-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFEp (日本メクトロン(株)製) の量を44重量部とした以外は実験4における同様の方法で試料17を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

#### 【0093】実験18

実験1において成分(a)としての脂環型エポキシ樹脂CY179 (商品名: 日本チバガイギー(株)製) を44重量部使用し、成分(b)としての3-(2-エポキシプロポキシ)エトキシ-1, 2-エポキシプロパンであるMF-120 (商品名: (株) トーケムプロダクト社製) の量を46重量部とし、成分(c)としての1, 3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメチルジシロキサンであるLS7970 (商品名: 信越化学工業(株)製) の量を10重量部とした以外は実験1における同様の方法で試料18を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

#### 【0094】実験19

実験4における成分(b)としての3-(2-エポキシプロポキシ)エトキシ-1, 2-エポキシプロパンで

あるMF-120 (商品名: (株) トーケムプロダクト社製) 16重量部を2-エポキシプロポキシエチルアクリレートであるCHNIMOX FAAC (日本メクトロン(株)製) 16重量部に替えた以外は実験4における同様の方法で試料19を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

#### 【0095】実験20

実験1における成分(b)としての3-(2-エポキシプロポキシ)エトキシ-1, 2-エポキシプロパンであるMF-120 (商品名: (株) トーケムプロダクト社製) をセフラルコート A-101B (商品名: セントラル硝子(株)製) に替え、その重量20重量部とした以外は実験1における同様の方法で試料20を作成した。尚、該試料の乾燥処理直後の状態を観察したところ流動性を有していた。

#### 【0096】評価

実験1乃至20において得られた資料1乃至20のそれぞれについて、硬さ、撓液性、密着性、成膜性について調べるために、以下の述べる評価方法にて評価を行った。得られた結果を表1及び表2にまとめて示した。

【0097】硬さの評価: 各試料にキヤノン(株)製P-PCコピー用紙をのせ、そのコピー用紙に500gf/cm<sup>2</sup>の加重をかけた状態で10往復して該用紙を試料に擦り付けた後、試料の表面状態を顕微鏡で観察することで硬さを調べた。評価結果は以下の基準に基づいて表1に記す。◎: 傷がまったく見受けられない場合、○: 目視できるほどではないが微小な傷が多少見受けられる場合、△: 目視できる傷がある場合、×: 試料が基板から剥れてしまっている場合。

【0098】撓液性の評価: 各試料上にキヤノン製BJC4000用の黒インク0.1ccを滴下し試料基板を垂直に立て、そのとき該試料上にインクが残存するか否かを目視にて観察することで撓液性を調べた。評価結果は以下の基準に基づいて表1に記す。◎: インクが即座に落ちた場合、○: インクが即座には落ちないがその後完全に落ちた場合、×: インクが試料上に残存した場合。

【0099】密着性の評価: 各試料をキヤノン製BJC4000用の黒インクを用いて121℃、2気圧、10時間の条件でインク浸漬(PCT)試験に付した。各処理した試料を水洗、乾燥した後、顕微鏡を使用して当該試料の膜のSiウエハーとの密着状態を観察することで密着性を調べた。評価結果は以下の基準に基づいて表1及び表2に記す。○: 膜が良好な状態で基板に密着している場合、△: 膜に多少の微小な剥れや割れが見受けられる場合、×: 膜に明らかな剥れや割れが見受けられる場合。

【0100】成膜性の評価: 前記各試料についてSiウエハー上に形成された膜の表面状態(表面平滑性)を顕



顕鏡を介して観察することにより、成膜性を調べた。評価結果は以下の基準に基づいて表1及び表2に記す。

○：膜の表面においてうねり、スジムラ、凝集が全く見受けられない場合、×：膜の表面においてうねり、スジムラ、凝集が見受けられる場合。

【0101】以上の評価とは別に各試料を構成する樹脂組成物の溶剤適性（溶剤溶解性）について調べた。その結果も表1及び表2に示してある。表1及び表2に示した該溶剤適性の評価結果は以下の基準に基づいたものである。○：前記樹脂組成物がアセトン、メチルイソブチルケトン等の通常の塗料において使用される一般的な溶剤に溶けるものである場合、×：前記樹脂組成物画前述した一般的な溶剤に溶けないものである場合。ここで、溶剤適性が○のものは塗布面の材質や形状により溶剤を適正なものを選択することができ、更に塗料に一般的に添加されているレベリング剤や消泡剤といった添加剤も配合することができるため塗料としての汎用性が高いものであるということが出来る。

【0102】表1及び表2には上述した各評価項目についての評価結果に基づいて総合評価をし、その結果を示した。当該総合評価の結果は以下の基準に基づいている。◎：全ての評価項目についてそれらの評価結果が○と◎だけである場合、○：全ての評価項目についてそれらの評価結果が○だけである場合、△：評価結果に×はないが1つの評価項目でも△がある場合、×：1つの評価項目でも×がある場合。

【0103】ここで試料1乃至8及び17は本発明に属するものである。

【0104】表1及び表2に示した結果から明らかなように本発明の樹脂組成物からなる試料1乃至8及び17は、硬さ、撹液性、密着性、成膜性及び溶剤適性について優れたものであり、インクジェットヘッドの吐出口面に撹液処理を施すための撹液剤として好適であることがわかる。

【0105】特に、試料1乃至8は従来の撹液剤に比べ硬さにおいて格段に優れており、それらの試料の樹脂組成物を交換型のインクジェットヘッドカートリッジにおける吐出口面に撹液機能を付与するについて使用する撹液剤として用いる場合、信頼性及び印字品位に優れたインクジェットヘッドカートリッジを提供することができる。

【0106】表1に示した結果から明らかなように試料9は撹液性及び密着性の点で所望の性能を有するものではないことがわかる。当該試料9が撹液性に劣る点の理由については、成分(c)として使用した2, 2-ビス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFEp（日本メクトロン（株）製）において撹液性能を有するパーフルオロ基がベンゼン環の間に挟まれているため、その特性を発揮できない

ためと思われる。

【0107】表1及び表2に示した結果から明らかなように試料10乃至12、19及び20はそれらの成膜材料自体が硬化しなかったため、硬さ、撹液性、密着性及び成膜性の各評価はいずれも行うことができなかった。尚、試料12、19及び20に関しては使用成分が相溶状態とならなかったために試料の白濁が見受けられた。

【0108】表1に示した結果から明らかなように試料13、14は、撹液性については優れるものの、硬さ、密着性及び溶剤適性については不十分であることが理解される。

【0109】表2に示した結果から明らかなように試料15は、撹液性が劣るものであることが理解される。この点の理由は、撹液性能を付与する成分(b)の配合割合が低いためである。

【0110】表2に示した結果から明らかなように試料16は密着性、成膜性について劣り、硬さについては不十分であることが理解される。この点の理由は成分(d)の配合割合が少ないためエポキシ樹脂本来の性能が発揮できなかったためである。

【0111】表2に示した結果から明らかなように試料18は、試料16と同様で、密着性、成膜性について劣り、硬さについては不十分であることが理解される。この理由は成分(b)の配合割合が多いため試料中の単官能基が多くなりエポキシ樹脂本来の性能が発揮できなかったためである。

【0112】以上述べた実験を介して得られた結果から容易に理解できるように、本発明の樹脂組成物（即ち、フッ素含有エポキシ樹脂組成物）は、表面性（硬度と滑らかさ）に優れかつ撹液性及び密着性の双方について充分である良質の撹液性膜を基板上に形成することを可能にするものである。この点は、上記実験においては、基板としてSiウエハーを使用して確認したが、その他の基板、即ち、樹脂基板及び金属基板の場合においても、本発明の樹脂組成物は上述した良質の撹液性膜の形成を可能にすることを実験を介して確認した。本発明の樹脂組成物（即ち、フッ素含有エポキシ樹脂組成物）は、特にインクジェットヘッドの製造に使用する場合に顕著な効果をもたらす。即ち、インクジェットヘッドの吐出口面に、表面性（硬度と滑らかさ）に優れかつ撹液性及び密着性の双方について充分である撹液領域を所望の形態に形成することを可能にするものである。

【0113】因に、例えば、本発明に属する試料1乃至8及び17のフッ素含有エポキシ樹脂組成物をヨーロッパ特許公開第631869号に記載の方法における撹液剤として用いてインクジェットヘッドの吐出口面の吐出口周辺部に局所的に撹液性を付与する場合には、該樹脂組成物がエキシマレーザのエネルギーを吸収しやすい共役二重結合を有するベンゼン環をその樹脂組成物中に含んでいるため、該樹脂組成物はエキシマレーザによ

って分解し易く優れたパターンニング精度を達成することができる。従って、インクジェットヘッドの吐出口面の吐出口周辺部に優れた表面性（硬度及び滑らかさ）を有し、かつ、攪液性、および密着性について十分である微細な所望形態の攪液パターンの形成を達成でき、これにより、インク吐出を高精度に行う、信頼性の高いインクジェットヘッドを達成することができるものである。

【0114】また、本発明に属する試料1乃至4、7、8及び17のフッ素含有エポキシ樹脂組成物を特開平5-124199号公報に記載の方法における攪液剤として用いられ、インクジェットヘッドの吐出口面の吐出口周辺部に、優れた表面性（硬度及び滑らかさ）を有し、かつ、攪液性、および密着性について十分である微細な所望形態の攪液パターンの形成を達成でき、これにより、インク吐出を高精度に行う、信頼性の高いインクジェットヘッドを達成することができるものである。

【0115】以下に、本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物の有用性を実施例により説明する。これら実施例は例示であり、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0116】

【実施例】本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物をインクジェットヘッドの製造に使用した例を実施例1及び2に示す。

【0117】実施例1及び2においては、インクジェットヘッドを上述した図1乃至12に基づいたインクジェットヘッドの製造方法により製造した。

#### 【0118】実施例1

液体吐出エネルギー発生素子2として電気熱変換素子及びインク供給口を有するシリコン基板を用意した。ついで、メチルイソプロピルケトン/メタクリル酸=85/15共重合体（重量平均分子量約20万）をシクロヘキサノンに溶解し18wt. %の濃度のシクロヘキサノン溶液を調整した。該シクロヘキサノン溶液を回転数700rpmで前記基板1上にスピンコートした後、110℃で3分間ホットプレート上で乾燥することにより感光性樹脂層4を形成した。次いで、インク流路パターンを作成するために感光性樹脂層4にキヤノン製マスクアライナーPLA-520FA（コールドミラーCM290使用）にてパターンニングマスクを介して電離放射線を2分間照射した。その後、感光性樹脂層4の露光された部分をメチルイソプロピルケトンを用いて溶出し、キシレンにてリンスして、インク流路パターン4aを形成した。このインク流路パターン4aは、インク供給口3と電気熱変換素子2の間のインク流路を確保するものであり、該インク流路となる箇所にレジストパターン（即ち、インク流路パターン4a）を残存させた。なお、溶出工程後のレジストパターンの膜厚は、11μmであった。

【0119】次いで、インク流路パターン4a上に被覆

樹脂層6として、エポキシ樹脂 EHPE3150（商品名：ダイセル化学社製）100重量部と、エポキシ樹脂エポコート1002（商標名：油化シェルエポキシ社製）20重量部と、シランカップリング剤 A187（商品名：日本ユニカー社製）5重量部と、カチオン重合開始剤SP170（商品名：旭電化工業（株）製）2重量部とからなる樹脂組成物を50wt. %の濃度でシクロヘキサノンに溶解させて得たシクロヘキサノン溶液を乾燥後の膜厚が12μmとなるようにスピナーにて塗布し、ホットプレート上で90℃、5分間乾燥させた。その後、前記樹脂組成物は、ネガ型（光が照射された部分が反応硬化する）の感光特性を有しているため、図6に示すようなパターンニングマスク7を介してパターン露光を行った。この際、露光はキヤノン製マスクアライナーMPA600を用い、露光量3J/cm<sup>2</sup>で行った。なお、MPA600の主発光輝線は366nm以上の波長域であり、インク流路パターン4aとしての感光性樹脂層は実質的に分解しない。次いで、90℃で5分間加熱し、その後、メチルイソプロピルケトンを用いて被覆樹脂層の未露光部分を溶出し吐出口9を形成した。

【0120】次いで、成分(a)としての脂環型エポキシ樹脂 EHPE-3158（商品名：ダイセル化学工業（株）製）を34重量部、成分(b)としての3-(2-エポキシプロパン)エトキシ-1, 2-エポキシプロパンであるMF-120（商品名：（株）トーケムプロダクト社製）を16重量部、成分(c)としての2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1, 1, 1, 1-ヘキサフルオロエタン（商品名：本メクトロン（株）製）を25重量部と1, 4-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼンである1, 4-HFAB（商品名：セントラル硝子（株）製）を25重量部、そして、成分(d)としての光重合開始剤SP-170（商品名：旭電化工業（株）製）を1.5重量部をメチルイソプロピルケトン中に溶解し、濃度50wt. %のメチルイソプロピルケトン溶液を作成した。該メチルイソプロピルケトン溶液にシランカップリング剤としてのA187（商品名：日本ユニカー社製）を4重量部及びレベリング剤としてのEF-802（商品名：トーケムプロダクト社製）を0.6重量部添加し、溶解したものを回転数600rpmで被覆樹脂層上にスピンコートした後、オープンで80℃で15分加熱した。これにより、図8に示すような2.3μm厚の攪液樹脂組成物層（以下、単に「攪液層」と称す）10を被覆樹脂層6上に形成した。

【0121】次いで、図9に示すように、攪液層10上に吐出口周辺部のみ活性エネルギー線が透過するようなパターンを有するパターンニングマスク11を介してパターン露光を行った。この際、露光はキヤノン製マスクアライナーMPA600を用い、露光量4J/cm<sup>2</sup>の条

件で行った。これにより挽液層10の露光部分は硬化され、吐出口周辺部以外の部分のパターンニングが所望状態になされるようになった。次いで、オープンで90℃で45分間加熱した後、メチルイソブチルケトンを用いて挽液層10の未露光を溶出し吐出口周辺部のみに挽液パターン10aを局部的に作成した(図10参照)。この局所的な挽液パターン10aはまだ完全に硬化されていないため、後に述べる固体層の溶出工程時にパターンが崩れないようにする目的で更に100℃1時間の加熱処理を行った。

【0122】次いで、前記インク流路パターン4aを分解させるために、マスクライナーPLA-520(コールドミラーCM290使用)にて挽液パターン10a、被覆樹脂層6を介してインク流路パターン4aに電離放射線を2分間照射した(図11参照)。

【0123】かくして得られたものを、メチルイソブチルケトン中に超音波を付与しながら15秒間浸漬し、インク流路パターン4aを溶出した。ここにおいて、インク流路パターン4aは、すでに分解されているため容易に溶出できた。なお、被覆樹脂層6に用いている共重合体は電離放射線分解型であるが、CM290を用いた場合には分解反応は実質上無視できる。このようにしてインク流路8を形成し、図12に示すようなインクジェットヘッドを得た。

#### 【0124】実施例2

実施例1における、挽液層10の形成に使用する挽液剤の成分(c)を2、2-ビス[p-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンであるCHEMINOX AFE P(日本メクトロン(株)製)20重量部とフロロヘキサジオール30重量部に替えた以外は実施例1と同様にしてインクジェットヘッドを作成した。

#### 【0125】評価

実施例1及び2で作成したインクジェットヘッドのそれぞれについてプリンティング性能を以下の手法で調べた。即ち、それぞれのインクジェットヘッドを図13に示すようなインクジェット装置に装着し、キヤノン製BJC4000用の黒インクを用いて30枚のA4版のテストプリントを行った。その結果、実施例1及び2で作製したインクジェットヘッドのいずれにおいても高品質の印字が得られ、安定したプリントを行えるものであることがわかった。

#### 【0126】実施例3

本実施例は本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物を船体の塗料として用いた。

【0127】塗料としては、成分(a)としてのビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピコート828(商標名:油化シェルエポキシ(株)製)60重量部、成分(b)としての3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1,2-エポキシプロパンであるMF-120

(商品名:(株)トーケムプロダクト社製)を10重量部、成分(c)としての1,3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメチルジシロキサンであるLS7970(商品名:信越化学工業(株)製)30重量部とからなり、これらの成分が均一に混じり合った相溶状態にある樹脂組成物を用意し、該樹脂組成物中にシロキサン結合含有アミン硬化剤 TSL9346(商品名:東芝シリコーン(株)製)60重量部とシランカップリング剤 A-187(商品名:日本ユニカー社製)3重量部を添加しこれらの成分を均一に混じり合わせて相溶状態にさせたものに、更に色材としての酸化チタンを10重量部添加し分散させたものを用いた。

【0128】該塗料を船体の塗装部分にハケで塗布した後、室温で24時間放置した後、赤外線ランプを用いて硬化を行った。このように塗装した船体を海に20日間つけたあと引きあげて調べたところ、塗装部分は望ましい状態を保ち、船体の該塗装部分におけるフジツボや苔、海藻などの付着が大幅に低減されていた。

#### 【0129】実施例4

本実施例では、アルマイト製のやかんの蓋と木製の柄の部分との接着に本発明のフッ素含有エポキシ樹脂組成物を用いた。

【0130】接着剤として、成分(a)としてのビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピコート828(商標名:油化シェルエポキシ(株)製)60重量部、成分(b)としての3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1,2-エポキシプロパンであるMF-120(商品名:(株)トーケムプロダクト社製)を10重量部、成分(c)としての1,3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメチルジシロキサンであるLS7970(商品名:信越化学工業(株)製)30重量部とからなり、これらの成分が均一に混じり合った相溶状態にある樹脂組成物を用意し、該樹脂組成物中にシロキサン結合含有アミン硬化剤 LS7430(商品名:信越化学工業(株)製)30重量部とシランカップリング剤 A-187(商品名:日本ユニカー社製)3重量部を添加したものを用いた。該接着剤においては、シロキサン結合含有アミン硬化剤及びシランカップリング剤は、該樹脂組成物と均一に混じり合って良好な相溶状態を保つものであった。

【0131】この接着剤を前記柄の前記やかんの蓋と接合する部分にハケで塗布し、前記柄と前記蓋とを接合した。この状態で室温中に24時間放置した。更にその後80℃で2時間の熱キュアを行うことにより前記接着剤を硬化させて柄と蓋との接合を完了した。このやかんを用いて5回お湯を沸かしたが、前記柄と前記蓋とは分離することなく良好な接着状態を保つものであった。

#### 【0132】

【表1】

- \*1: 特定の用途（フロン系樹脂）のみに選択的に溶解する。
- \*2: 溶解適性については×となっているが特定の用途（フロン系樹脂）については溶解するため、総合評価は△とした。

【表2】

試料No.		15	16	17	18	19	20
成分 a	EPPE-3158	34	5	15		34	
	1E-1828						50
	CY-179				44		
成分 b	MF-120	5	16	16	45		
	MF-130						
成分 c	CHEMINOX AFEd	31	54	44		25	
	1,4-HPAB	30	25	25		25	
	LS7970				10		30
	アセチンアルコール						
成分 d	SP-170	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Cu(CP,SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>						
評価 項目	DEFESA7710						
	CTX-805A						
	CHEMINOX FAAC					16	
	エプソーム A-1018						20
	硬さ試験	○	△	○	△	-	-
評価 項目	陰液性	×	○	○	○	-	-
	密着性	○	×	○	×	-	-
	成膜性	○	×	○	×	-	-
	溶剤耐性	○	○	○	○	○	×
	総合評価	×	×	○	×	×	×

\* 1 : 特定の溶媒（フロン系溶媒）のみに選択的に溶解する。

#### 【0134】

【発明の効果】以上説明したように本発明により、樹脂層を形成する面での接着性がよく、熱硬化の場合に比較的低温でも硬化でき、脱水性に優れた樹脂層を与える樹脂組成物が得られ、それを適用して信頼性の高い液体噴射ヘッドおよびそれを搭載した高信頼性の記録装置を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの

基本的製造工程を示す斜視図である。

【図2】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図3】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図4】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図5】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図6】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図7】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図8】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図9】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図10】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図11】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

【図12】本発明の実施態様のインクジェットヘッドの基本的製造工程を示す斜視図である。

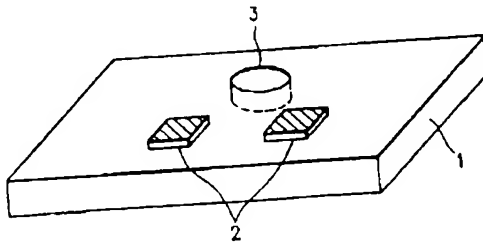
【図13】図12に示したような構成のインクジェットヘッドを組み込んだインクジェット装置一例を示す斜視図である。

【図14】吐出口面に脱液剤を用いて脱液処理が施されたインクジェットヘッドの一例を示す模式図である。

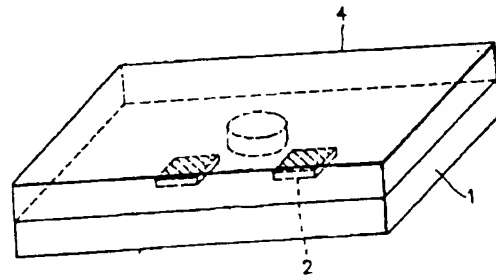
#### 【符号の説明】

- 1 インクジェットヘッド用基板
- 2 吐出エネルギー発生素子
- 3 インク供給口
- 4 感光性樹脂層
- 4a インク流路パターン
- 5 パターニングマスク
- 6 被覆樹脂層
- 7 パターニングマスク
- 8 インク流路
- 9 インク吐出口
- 10 脱液層
- 10a 脱液パターン

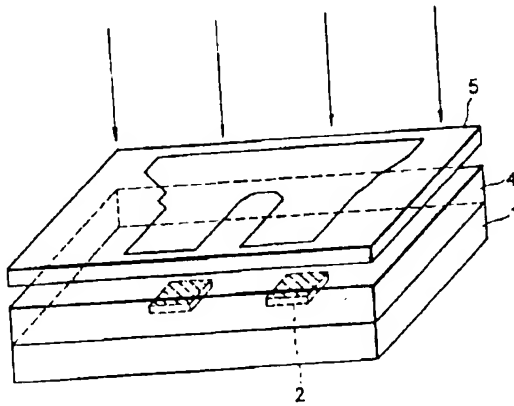
【図1】



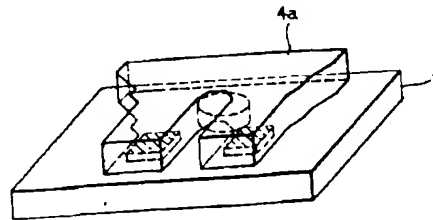
【図2】



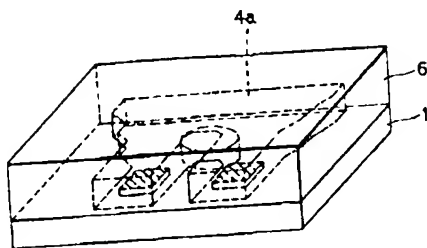
【図3】



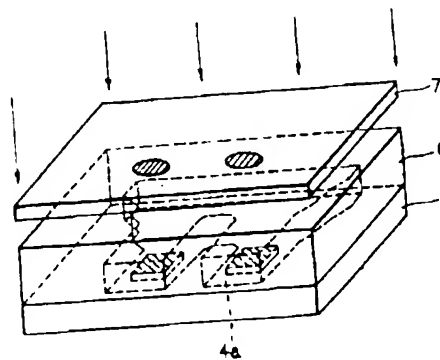
【図4】



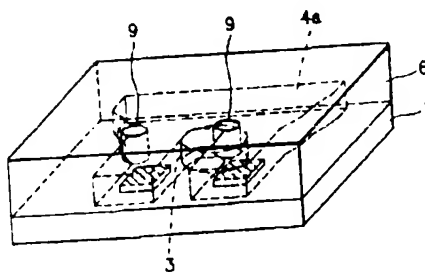
【図5】



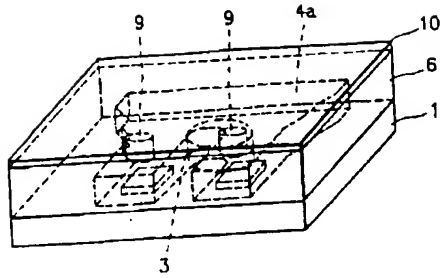
【図6】



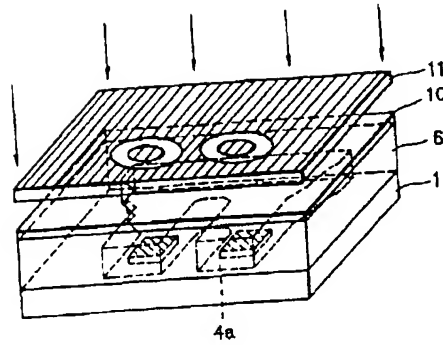
【図7】



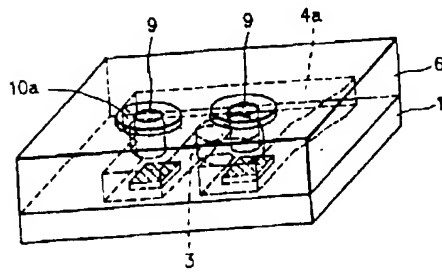
【図8】



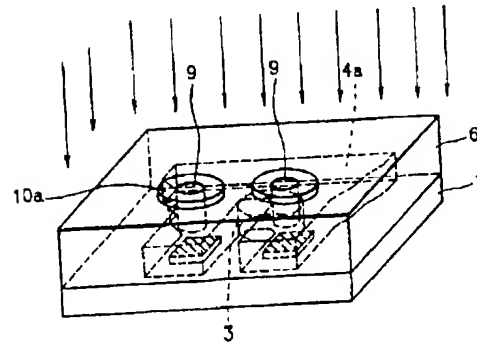
【図9】



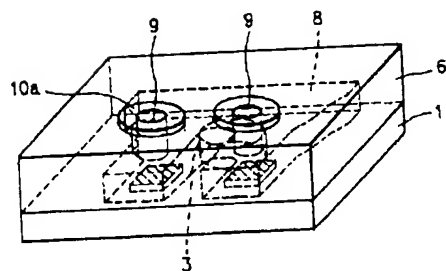
【図10】



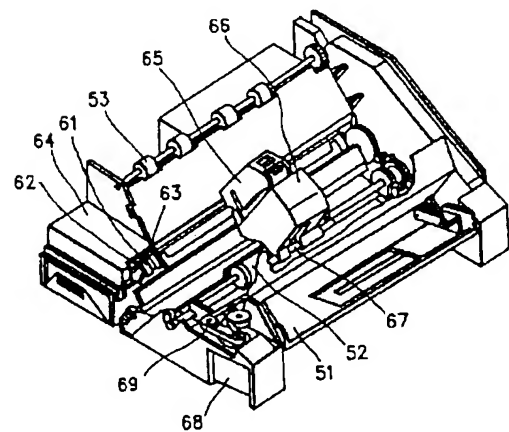
【図11】



【図12】

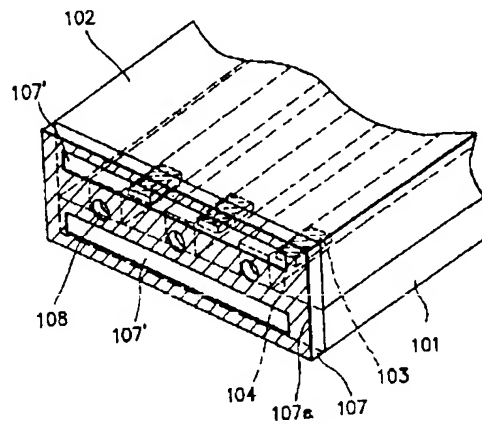


【図13】





【図14】



フロントページの続き

技術表示箇所

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	
C 08 K 5/09			C 08 K 5/54	N J W
5/15	N L A		C 08 L 63/00	N K L
5/17	N L B			N L C
5/54				P J R
C 08 L 63/00	N J W		C 09 D 163/00	5 0 3
	N K L		G 03 F 7/038	1 0 1 Z
	N L C		B 41 J 3/04	1 0 3 B
C 09 D 163/00	P J R			1 0 3 H
G 03 F 7/038	5 0 3			

